

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-288193

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和62年(1987)12月15日  
C 30 B 27/02 8518-4G  
15/24 8518-4G  
// H 01 L 21/18 7739-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 単結晶の引上方法

⑰ 特 願 昭61-132420

⑱ 出 願 昭61(1986)6月6日

⑭ 発 明 者 小 谷 敏 弘 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社  
大阪製作所内

⑮ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑯ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

3A2 R1

実2: ZnTe → 高圧でなし

明 細 書

1 発明の名称

単結晶の引上方法

2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも融液に浸漬する部分が上方に広がった傾斜側壁を有し、中央部に小開口部を有する成形体を原料融液上に配置し、該成形体内の融液に種結晶を浸して種付けをする工程と、種結晶を引上げながら結晶直径を増大させる肩部形成工程と、所定の直径を保ちながら結晶を引上げる直胴部形成工程と、直径を減少させながら尾部を形成する工程とからなる単結晶引上方法において、原料融液収容ルツボに対する前記成形体の相対移動速度を種付け工程時  $S_1$ 、肩部形成工程時  $S_2$ 、直胴部形成工程時  $S_3$ 、尾部形成工程時  $S_4$  として、 $S_1 \leq S_4 \leq S_3 < S_2$  の関係を保ち結晶を引上げることが特徴とする単結晶の引上方法。

(2) 肩部形成工程時の成形体の相対移動速度  $S_2$  を結晶引上げに伴なうルツボ内融液の液面低下速度より大きくし、直胴部形成工程時の相対移動速度

$S_3$  を前記液面低下速度とほぼ等しくし、尾部形成工程時の相対移動速度  $S_4$  を前記液面低下速度より小さくすることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の単結晶の引上方法。

(3) 原料融液の表面に液体封止剤を配してチヨクラルスキ法により結晶を引上げることが特徴とする特許請求の範囲第(1)項又は第(2)項記載の単結晶の引上方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は単結晶の引上方法に関し、特に、GaAs, GaP, InP などのⅢ-V族化合物半導体単結晶、CdTe, ZnTe などのⅡ-V族化合物半導体単結晶、Si, Ge などの半導体単結晶、及びBi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub>などの酸化物単結晶を成形体内の原料融液より引上げる方法に関するものである。

(従来の技術)

原料融液中に成形体を配置し、成形体中央の小開口から誘引した融液に種結晶を浸してこれを

引上げる、従来の単結晶引上法は例えば、特開昭57-188500号公報、特公昭57-45712号公報、特開昭58-15097号公報、特開昭第57-7897号公報など、いずれも成形体を融液上に浮かべたものであり、成形体の内外で常に液面が等しい状態で結晶を引上げていた。即ち、種付け工程や肩部形成工程においても、直胴部形成工程においても、成形体を持に移動することがなかつた。

一方、原料融液はルツボの周囲から加熱されるので、成形体を用いる場合には成形体内の融液が成形体の外側より融液温度が低くなり、結晶の固液界面で過冷却状態が形成される。特に、種付け工程や肩部形成工程において成形体内の過冷却領域が広いときにはデンドライト成長が起こり易く、また過冷却領域を狭くするためには成形体の開口部の大きさを小さくしなければならず、その結果引上げ結晶の外径も小さくなるという欠点があつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来の成形体を用いる単結晶引上方法

第1図は本発明を実施するための単結晶引上装置の概念図である。ルツボには原料融液とその上に封止層(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を收容し、ルツボの周囲には原料を溶融するヒーターとさらに外側に断熱材を配置する。先端に小開口を有する逆円錐状の成形体を原料融液中に浸し、成形体の内側に原料融液表面を保つ。第2図に成形体を示す。第2図(A)は成形体の斜視図、第2図(B)は断面図である。成形体の直胴部の内径は70~80mm、直胴部の高さは10~30mm、小開口部の直径は1~30mm、逆円錐形部の高さは10~20mm程度の大きさであるが、直胴部は必ずしも必要としない。この成形体は第1図では支持体を介して断熱材に固定しているが、他に固定することもできるし、成形体に上下移動手段を付設することもできる。ルツボは支持棒により徐々に上昇させ、必要に応じて回転を加えて、原料融液を所定温度に保つようにヒーターとの位置関係を維持する。また、引上軸の先端には種結晶が固定されており該種結晶を前記成形体内の過冷却原料融液に十分浸した後に徐々に

の欠点を解消し、引上方法の各工程に適した過冷却領域を任意に形成することにより、デンドライト成長を防止し、引上結晶の直径制御を確実にし、高品質の単結晶の製造を可能とした単結晶の引上方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は少なくとも融液に浸漬する部分が上方に広がった傾斜側壁を有し、中央部に小開口部を有する成形体を原料融液上に配置し、該成形体内の融液に種結晶を浸して種付けをする工程と、種結晶を引上げながら結晶直径を増大させる肩部形成工程と、所定の直径を保ちながら結晶を引上げる直胴部形成工程と、直径を減少させながら尾部を形成する工程とからなる単結晶引上方法において、原料融液收容ルツボに対する前記成形体の相対移動速度を種付け工程時S<sub>1</sub>、肩部形成工程時S<sub>2</sub>、直胴部形成工程時S<sub>3</sub>、尾部形成工程時S<sub>4</sub>として、S<sub>1</sub>≦S<sub>4</sub>≦S<sub>3</sub><S<sub>2</sub>の関係を保ち結晶を引上げることとを特徴とする単結晶の引上方法である。

(作 用)

回転しながら引上げる。第3図は引上げの各工程における融液と成形体、引上結晶の状況を示したもので、第3図(A)は種付け工程であり、成形体内外の融液の液面高さの違いは8~12mmであり、第3図(B)は肩部形成工程で成形体の相対移動速度が最も大きな値を示す時であり、液面高さの違いは10~13mmである。第3図(C)は直胴部形成工程で液面高さの違いは12~16mm、第3図(D)は尾部形成工程で液面高さの違いは10~13mmである。この成形体内外の液面高さの違いは成形体の形状及び開口部の大きさにより変化するが、8mm以上の差ができる。

このように、成形体の外側は熱い融液が取り囲むのに対し、外側の液面より低い位置で結晶成長を行なうので、成形体内の温度分布は成形体器壁温度が最も高くなり、引上結晶の保温性がよくなる。また、成形体器壁温度が最も高いことから、結晶と成形体の固着や成形体器壁からの成長核発生を防止することができ、結晶成長を円滑に行なうことができる。

次に、第4図及び第5図に引上げの各工程との関連で、引上結晶の長さに対して成形体の相対移動速度の変化及び成形体内の原料融液表面の直径の変化の関係を示す。この関係をもとに引上工程を順に説明する。

成形体内に導入された融液は過冷却融液部を形成し、その上部で結晶化し、引き上げられる。種付け時に、この過冷却融液部の断面積が大であると、結晶は種結晶の外径から、急激に成長する。その外径は過冷却融液部の断面積に依存する。著しい時はデンドライト成長を起こし多結晶化する。従つて、種付け時は、上記過冷却融液部の断面積を小さく好ましくは、種結晶と同程度の直径を有する程度にする。次に、肩部形成時においては、上記成形体をルツボに対して相対的に移動させ徐々に融液内に浸漬させていく。この移動速度は、ルツボの融液低下速度より大であり、かつ、成形体は上部に広がったテーパ状の形状をもつため、成形体内に形成される過冷却融液部の断面積は結晶の引き上げに伴つて徐々に増大し、その結果、

ヤージし、封止剤として $B_2O_3$ を240 $\mu$ 使用し成形体は第2図のものを使用した。温度分布は縦方向の温度勾配を $10^\circ C/cm$ 、径方向温度勾配を $1^\circ C/cm$ とした。成形体の相対移動速度は種付け時0 $mm/H$ 、肩部形成時1.8 $mm/H$ 、直胴部形成時1.25 $mm/H$ 、尾部形成時0.5 $mm/H$ とし、引上げ速度を5 $mm/H$ とした。結晶は直胴部外径50 $mm$ でデンドライト成長がなく径変動の少ないものが得られた。

成形体を上記のように積極的に移動させないときにはデンドライト成長が発生し結晶径の急激な増大と減少が繰り返して発生した。

#### (実施例2)

LEC法により $ZnTe$ 単結晶の引き上げを実施した。4インチ径石英るつばに $ZnTe$ 原料を1.4 $Kg$ チャージ、封止剤として $B_2O_3$ を240 $\mu$ 使用した。成形体は実施例1と同じ形状のものを使用した。縦方向温度分布は $100^\circ C/cm$ 、径方向温度分布は $10^\circ C/cm$ とした。成形体の移動速度は種付け時0.2 $mm/H$ 、肩部形成時1.2 $mm/H$ 、直胴部形成時

引き上げられた結晶の外径も徐々に増加する。これにより肩部が形成される。結晶外径が所望の値に達した時点で成形体の相対移動速度をルツボ内の融液の液面低下速度と等しくして、成形体内に形成される過冷却融液部の断面積を一定とし、これによつて規制される結晶外径も一定となり直胴部が形成される。次に、相対移動速度をこれより低下させて結晶径を徐々に小さくし尾部を形成する。

すなわち、引上げ結晶の外径は成形体内に形成される過冷却融液部の断面積に規制されており、これをテーパ状成形体を使用して、種付け時、肩部形成時、直胴部形成時、尾部形成時で相対移動速度を変化させることにより制御して、デンドライト成長のない、径変動の少ない高品質の単結晶を得ることができる。

#### (実施例1)

LEC法(液体封止チヨクラルスキ法)により $<111>$ 方向のGaAs単結晶の引き上げを実施した。4インチ石英ルツボにGaAs原料1.5 $Kg$ をチ

0.6 $mm/H$ 、尾部形成時0.3 $mm/H$ で引き上げ速度を3 $mm/H$ とした。得られた結晶はデンドラント成長なく直胴部直径40 $mm$ 、長さ60 $mm$ で粒界数個を含む程度の良質の結晶であつた。

成形体を上記のように積極的に移動させないときには種付け直後からデンドライトが発生し、または引上中に結晶が融液から切断され安定な結晶引き上げは不可能であつた。

#### (発明の効果)

本発明は上記構成を採用することによつて、引上法の各工程に適応した過冷却領域を形成することにより、単結晶の肩部形成、直胴部形成の制御が容易になり、デンドライト成長を含まない高品質の単結晶を引上げることができた。

#### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための引上装置の全体図、第2図(A)(B)は第1図装置で使用する成形体の斜視図と断面図、第3図(A)~(D)は引上法の各工程における成形体の融液と引上結晶の関係を示した拡大図、第4図は引上結晶長さと成形体の相対

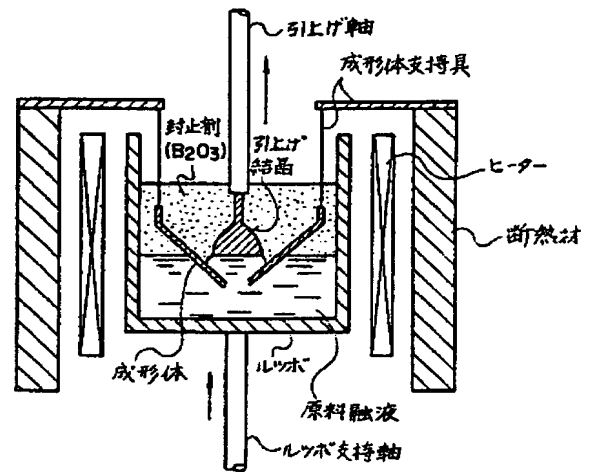
移動速度の関係を示した図、第5図は引上結晶長さと成形体内の原料融液表面直径の变化の関係を示した図である。

代理人 弁理士

上代哲司

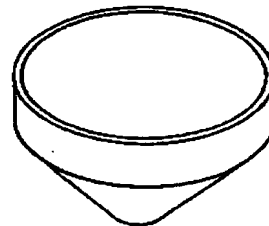


第1図



(A)

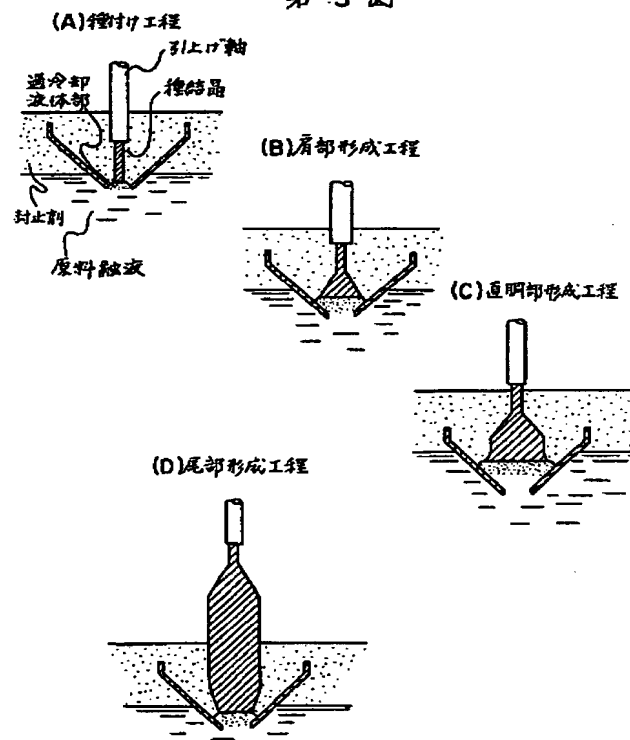
第2図



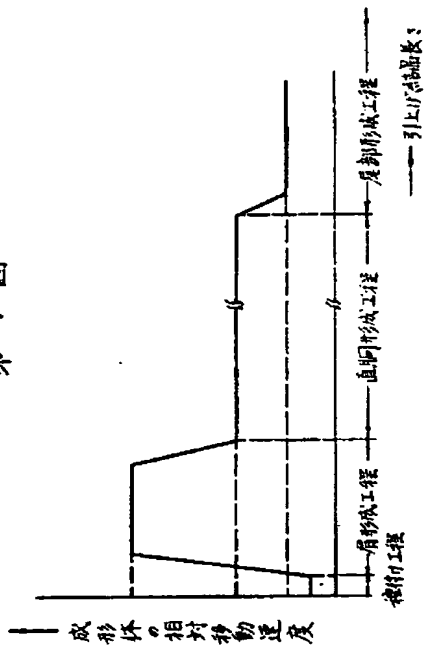
(B)



第3図



第 4 図



第 5 図

